

【書類名】 証明請求書  
【あて先】 特許庁長官 肥塚 雅博殿  
【事件の表示】  
【出願番号】 特願2003-165384  
【請求人】  
【識別番号】 100090697  
【氏名又は名称】 中前 富士男  
【証明に係る事項】

証明に係る書類名に記録した事項について相違ないことを証明してください。

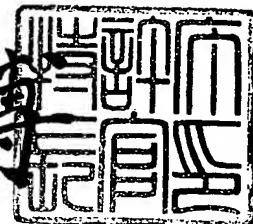
【証明に係る書類名】 全部

【証明に係る事項】 の内容について相違ないことを証明します。

平成 2 0 年 6 月 3 日

特許庁長官

肥塚 雅博



【書類名】 特許願

【整理番号】 J10400

【提出日】 平成15年 6月10日

【あて先】 特許庁長官 太田 信一郎殿

【国際特許分類】 C01B 31/02

【発明の名称】 フラーレンの製造方法

【請求項の数】 6

【発明者】

【住所又は居所】 福岡県北九州市八幡西区黒崎城石 1 番 1 号 フロンティアカーボン株式会社内

【氏名】 武原 弘明

【特許出願人】

【識別番号】 502236286

【氏名又は名称】 フロンティアカーボン株式会社

【代理人】

【識別番号】 100090697

【弁理士】

【氏名又は名称】 中前 富士男

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 044484

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 フラーレンの製造方法

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 原料炭化水素含有ガスと酸素含有ガスをフラーレン反応炉に設けた吐出部から該フラーレン反応炉内に吐出し燃焼させてフラーレンを製造する方法において、

前記原料炭化水素含有ガスと前記酸素含有ガスが前記フラーレン反応炉内に吐出される際の前記吐出部からの平均吐出速度を  $75\text{ cm/秒}$  を超えかつ  $1000\text{ cm/秒}$  以下とすることを特徴とするフラーレンの製造方法。

【請求項 2】 請求項 1 記載のフラーレンの製造方法において、前記フラーレン反応炉内の圧力が  $20$  トール以上かつ  $100$  トール以下、好ましくは  $30$  トール以上かつ  $50$  トール以下であることを特徴とするフラーレンの製造方法。

【請求項 3】 請求項 1 及び 2 のいずれか 1 項に記載のフラーレンの製造方法において、前記原料炭化水素含有ガスが燃焼する際の前記酸素含有ガス中の酸素に対する該原料炭化水素含有ガス中の炭素の元素組成比が  $1.08$  以上かつ  $1.56$  以下、好ましくは  $1.1$  以上かつ  $1.36$  以下であることを特徴とするフラーレンの製造方法。

【請求項 4】 請求項 1 ～ 3 のいずれか 1 項に記載のフラーレンの製造方法において、前記酸素含有ガスが濃度  $99\%$  以上の酸素ガスであることを特徴とするフラーレンの製造方法。

【請求項 5】 請求項 1 ～ 4 のいずれか 1 項に記載のフラーレンの製造方法において、前記原料炭化水素含有ガスは予熱されて前記吐出部から前記フラーレン反応炉内に吐出されることを特徴とするフラーレンの製造方法。

【請求項 6】 請求項 1 ～ 5 のいずれか 1 項に記載のフラーレンの製造方法において、前記酸素含有ガスは予熱されて前記吐出部から前記フラーレン反応炉内に吐出されることを特徴とするフラーレンの製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、フラーレンの原料供給量を多くしてフラーレンの収率及び副製するす状物質中でのフラーレン含有率を向上させてフラーレンの生産量を増加させるフラーレンの製造方法に関する。

## 【0002】

### 【従来の技術】

フラーレンは、ダイヤモンド、黒鉛に次ぐ第三の炭素同素体の総称であり、C<sub>60</sub>やC<sub>70</sub>をはじめとする一群の球殻状の炭素分子のことを指し、C<sub>60</sub>やC<sub>70</sub>の他、C<sub>74</sub>、C<sub>76</sub>、C<sub>78</sub>、C<sub>80</sub>、C<sub>82</sub>、C<sub>84</sub>、C<sub>86</sub>、C<sub>88</sub>、C<sub>90</sub>、C<sub>92</sub>、C<sub>94</sub>、C<sub>96</sub>等があるが、球殻状であれば良く、炭素数に上限はない。

フラーレンの存在が最終的に確認されたのは比較的最近の1990年のことであり、比較的新しい炭素材料であるが、その特殊な分子構造ゆえに特異的な物理的性質を示すことが認められ、例えば、超硬材料への応用、医薬品への応用、超伝導材料への応用、半導体製造への応用等の広範囲な分野に渡り、革新的な用途開発が急速に展開されつつある。特に、フラーレンの中でもC<sub>60</sub>及びC<sub>70</sub>は比較的合成が容易であり、それゆえ今後の需要も爆発的に高まることが予想されている。

現在までにさまざまなフラーレンの合成法が提案されているが、いずれの方法においても、これまでにフラーレンを安価に大量に製造する方法は確立されていない。これらの方法のうち、最も安価で、効率的な製造方法の一つと考えられるのは燃焼法である。

## 【0003】

燃焼法は、フラーレン反応炉内に形成した火炎中で炭素含有化合物を燃焼させることによりフラーレンを製造するもので、燃焼のための燃料とフラーレンの原料は同一の炭素含有化合物を使用することができる。

ここで、フラーレンが生成するには炭素含有化合物を燃焼させるときの火炎の条件が重要となる。この火炎の条件は、炭素含有化合物が燃焼する際の酸素に対する炭素含有化合物中の炭素の元素組成比（C/O比）、フラーレン反応炉内の圧力、炭素含有化合物を燃焼させる際の希釈剤濃度、温度、炭素含有化合物の火炎中での滞留時間、炭素含有化合物のガス及び酸素ガスを含んだ混合ガスのバーナ

におけるガス速度を含むパラメータ群から選択されるパラメータの1つ以上を制御することにより調整することができる。

例えば、フラーレン反応炉内を減圧にして、C/O比を0.72～1.07、希釈剤濃度を0～40モル%、温度を1400～3000 K、ガス速度を14～75 cm/秒に調整することにより、炭素含有化合物中の炭素に対するフラーレンの収率を0.002～0.24%、副製したすす状物質のフラーレン含有率を0.003～7%の範囲にすることができる（例えば、特許文献1参照）。

#### 【0004】

#### 【特許文献1】

特表平6-507879号公報

#### 【0005】

#### 【発明が解決しようとする課題】

しかしながら、火炎の条件を調整してもフラーレンの収率は0.002～0.24%、すす状物質のフラーレン含有率は0.003～7%と小さい。このため、フラーレンの収率を上げると共に、すす状物質のフラーレン含有率をいかに高めるかが大きな課題となっている。

本発明はかかる事情に鑑みてなされたもので、フラーレンの原料供給量を多くしてフラーレンの収率及びすす状物質のフラーレン含有率を向上させてフラーレンの生産量を増加させることが可能なフラーレン製造方法を提供することを目的とする。

#### 【0006】

#### 【課題を解決するための手段】

前記目的に沿う本発明に係るフラーレンの製造方法は、原料炭化水素含有ガスと酸素含有ガスをフラーレン反応炉に設けた吐出部から該フラーレン反応炉内に吐出し燃焼させてフラーレンを製造する方法において、

前記原料炭化水素含有ガスと前記酸素含有ガスが前記フラーレン反応炉内に吐出される際の前記吐出部からの平均吐出速度を75 cm/秒を超えかつ1000 cm/秒以下、好ましくは200 cm/秒以上かつ600 cm/秒以下にして、前記原料炭化水素ガス中の炭素に対するフラーレンの収率及び副製したすす状物質

中に含まれるフラーレン含有率を大きくする。

#### 【0 0 0 7】

吐出部からフラーレン反応炉内に吐出する原料炭化水素含有ガス及び酸素含有ガスの平均吐出速度を  $75 \text{ cm}^3/\text{秒}$  を超えかつ  $1000 \text{ cm}^3/\text{秒}$  以下、好ましくは  $200 \text{ cm}^3/\text{秒}$  以上かつ  $600 \text{ cm}^3/\text{秒}$  以下に設定することにより、フラーレン反応炉内に多量の原料炭化水素含有ガス及び酸素含有ガスを流入させることができ、フラーレン反応炉の吐出部の下流側に各ガスの顕著な吐出流を形成することができる。

このため、フラーレン反応炉内では、燃焼により発生した燃焼ガスがフラーレン反応炉の上流側（吐出部側）から下流側に向けて流出する流れの形成が促進されて、燃焼ガスに自己循環流が発生するのを防止できると考えられる。

#### 【0 0 0 8】

この燃焼ガスのスムーズな流れの形成はフラーレンの安定的な生成、収率の増大に影響が大きく、重力下（地球上）でフラーレンを製造する場合には、吐出部を上方とし、下方に向けて各ガスを吐出して燃焼させる、いわゆる下向き燃焼とすることが、安定した燃焼ガスの形成に役立つ。

また、原料炭化水素含有ガス及び酸素含有ガスの吐出部からの平均吐出速度が大きいと、放熱の割合が小さくなり発熱量から放熱量を差し引いて得られる実質的な燃焼ガスの温度が高くなると考えられる。

ここで、吐出部からは、原料炭化水素含有ガス、酸素含有ガスをそれぞれ個別に吐出してフラーレン反応炉内で混合するようにしても、あるいは、予混合して混合ガスの状態にしてフラーレン反応炉内に吐出してもよい。

#### 【0 0 0 9】

ここで、吐出部からの平均吐出速度は、フラーレン反応炉内に供給されたときの原料炭化水素含有ガス及び酸素含有ガスの合算体積を、フラーレン反応炉内で吐出部が分布している領域の横断面積で除して求められるものであるが、フラーレン反応炉内の炉内圧力、吐出時のガス温度によって変化する。

また、吐出部が分布している領域の横断面積で除すため、吐出部の構造（例えば、吐出口の内径、吐出口の配置ピッチ、吐出口の個数）が変化しても、吐出部か

らの平均吐出速度は一定として扱うことができ、フラーレン反応炉の運転パラメータとしては好適である。

#### 【0010】

なお、吐出口の大きさが小さくなると吐出速度は大きくなるので、原料炭化水素含有ガス及び酸素含有ガスが吐出部から実際に吐出される際の吐出速度は吐出部からの平均吐出速度に比較して大きくなっている。しかしながら、フラーレンを製造する際には、吐出速度が吐出部からの平均吐出速度に近づくように、吐出部の構造を調整することが好ましい。

ここで、吐出速度と吐出部からの平均吐出速度の関係は、吐出速度／吐出部からの平均吐出速度の値が10以下、好ましくは5以下、より好ましくは2以下がよい。

なお、吐出速度／吐出部からの平均吐出速度の値を、装置（例えば、吐出部、フラーレン反応炉）を特殊な構造とすることにより1とすることも可能であるが、通常使用される装置においては吐出速度／吐出部からの平均吐出速度の値は1以上となる。

#### 【0011】

フラーレン反応炉内に供給される原料炭化水素含有ガス及び酸素含有ガスの吐出部からの平均吐出速度をある特定範囲に規定することで、燃焼ガス流内で加熱された原料炭化水素ガスから発生したフラーレン前駆体の燃焼ガス流内での不均一な移動が抑制されてフラーレン前駆体の燃焼ガス流内での滞留時間を一様とすることができると共に、高温で均一に加熱することができ、フラーレンの生成反応を安定して生じさせることができると考えられる。

このため、原料炭化水素含有ガス中の炭素に対するフラーレンの収率を、例えば、0.5%以上かつ1%以下と従来に比較して大きくすることができる。更に、副製したすす状物質中のフラーレン含有率を10%以上かつ30%以下と、従来に比較して大きくすることができる。

#### 【0012】

ここで、原料炭化水素含有ガス及び酸素含有ガスをフラーレン反応炉内に吐出する際の吐出部からの平均吐出速度が75cm/秒以下であると、吐出部の下流側

に原料炭化水素ガス及び酸素含有ガスの顕著な吐出流を形成することが困難になる。

そのため、燃焼ガスがフラーレン反応炉の上流側から下流側に向けて流出する流れの形成が顕著に促進されず、燃焼ガスに自己循環流が発生し易くなって好ましくない。

また、原料炭化水素含有ガス及び酸素含有ガスをフラーレン反応炉内に吐出する際の吐出部からの平均吐出速度が1000 cm/秒を超えると、吐出部の下流側に形成される原料炭化水素含有ガス及び酸素含有ガスの吐出流が強くなり過ぎて乱流を形成し易くなる。

このため、原料炭化水素含有ガス及び酸素含有ガスに発生した乱流によって燃焼ガスが攪拌されることになって、燃焼ガスに循環流が発生し好ましくない。

以上のことから、原料炭化水素含有ガス及び酸素含有ガスをフラーレン反応炉内に吐出する際の吐出部からの平均吐出速度を75 cm/秒を超えかつ1000 cm/秒以下、好ましくは200 cm/秒以上かつ600 cm/秒以下に規定した。

#### 【0013】

本発明に係るフラーレンの製造方法において、前記フラーレン反応炉内の圧力が20 トール以上かつ100 トール以下、好ましくは30 トール以上かつ50 トール以下であることが好ましい。

フラーレン反応炉内の圧力を20 トール以上かつ100 トール以下、好ましくは30 トール以上かつ50 トール以下にすることにより、原料炭化水素含有ガス及び酸素含有ガスをフラーレン反応炉内で希薄状態にすることができる。

このため、燃焼が均一に進行して、フラーレン反応炉内の温度をより均一、かつ高温（例えば、1800～2100℃）にすることができる。

#### 【0014】

ここで、フラーレン反応炉内の圧力を20 トール未満にすると、フラーレンの生成には有利となるが、後段の配管やバグフィルターのわずかな圧力損失の増大により炉内の圧力が上昇し、所定の20 トールに保つことが困難となる。

一方、フラーレン反応炉内の圧力が100 トールを超えると、原料炭化水素含有



ガスが加熱分解してフラーレンやフラーレン以外のすすが生成する過程において、すすの生成反応が顕著となり、フラーレンの生成率が悪化する。

以上のことから、フラーレン反応炉内の圧力を20トール以上かつ100トール以下、好ましくは30トール以上かつ50トール以下に規定した。

#### 【0015】

本発明に係るフラーレンの製造方法において、前記原料炭化水素含有ガスが燃焼する際の前記酸素含有ガス中の酸素に対する該原料炭化水素含有ガス中の炭素の元素組成比(C/O比)が1.08以上かつ1.56以下、好ましくは1.1以上かつ1.36以下であることが好ましい。

C/O比を上記の範囲に制御することにより、フラーレンの生成速度を高位に安定化することができる。

#### 【0016】

ここで、C/O比が1.56を超えると、燃焼する原料炭化水素ガスの量が低下して燃焼ガスの温度が高くなり、原料炭化水素含有ガスからはすす状物質が主体として生成される。このため、フラーレン前駆体の生成量が低下すると共に、フラーレン前駆体同士の衝突頻度が低下しフラーレンの生成速度が小さくなって好ましくない。

一方、C/O比が1.08未満になると、火炎中で分解してフラーレンを生成する原料炭化水素ガスの量が少なくなる。このため、得られるフラーレンの収量が減り、好ましくない。

以上のことから、C/O比を1.08以上かつ1.56以下、好ましくは1.1以上かつ1.36以下とするのがよい。

#### 【0017】

本発明に係るフラーレンの製造方法において、前記酸素含有ガスが濃度99%以上の酸素ガスであることが好ましい。

酸素含有ガスの組成を実質的に酸素のみにすることにより、フラーレン反応炉内で発生する燃焼ガスの量を少なくして、燃焼ガスの単位体積当たりの保持熱量を大きくすることができる。

その結果、燃焼ガスの温度を高温、例えば、1600～2100℃、好ましくは

、1700～1900℃にすることができる。

#### 【0018】

本発明に係るフラーレンの製造方法において、前記原料炭化水素含有ガスは予熱されて前記吐出部から前記フラーレン反応炉内に吐出されることが好ましい。

これによって、原料炭化水素ガスが搬送中に液化するのを防止でき、操業が安定すると共に、フラーレン反応炉の燃焼温度を上昇させることができる。

本発明に係るフラーレンの製造方法において、前記酸素含有ガスは予熱されて前記吐出部から前記フラーレン反応炉内に吐出されることが好ましい。

これによって、原料炭化水素含有ガスをフラーレン反応炉内で燃焼させた際に燃焼温度を上昇させることができる。

#### 【0019】

原料炭化水素含有ガスの予熱温度は、原料炭化水素の使用圧力における気化温度以上であることが望ましく、好適には気化温度より10℃以上、より好ましくは20℃以上である。

酸素含有ガスも予熱することが望ましく、原料炭化水素含有ガスと同程度の温度とするが、使用圧力において混合ガスとした場合の自己着火温度以下、望ましくは自己着火温度より10℃以上低い温度とするのがよい。

ここで、原料炭化水素含有ガスと酸素含有ガスの予熱温度を変えて混合ガスの温度を調節することも考えられるが、両ガスの予熱温度の温度差は小さい程よく、温度差をつけるとしても50℃以内とするのがよい。

#### 【0020】

##### 【発明の実施の形態】

続いて、添付した図面を参照しつつ、本発明を具体化した実施の形態につき説明し、本発明の理解に供する。

ここに、図1は本発明の一実施の形態に係るフラーレンの製造方法を適用したフラーレン製造設備の説明図である。

図1に示すように、本発明の一実施の形態に係るフラーレンの製造方法を適用したフラーレン製造設備10は、フラーレン反応炉11と、フラーレン反応炉11から排出されたガス状物からフラーレンを含むすす状物質を回収する分離装置1

2と、分離装置12から排出されるガスを冷却するガス冷却器13と、ガス冷却器13によって降温されたガスを吸引する真空ポンプからなる減圧装置14とを有する。以下、これらについて詳しく説明する。

#### 【0021】

フラーレン反応炉11は、例えば、円筒形状の反応炉本体15と、反応炉本体15の上端側に設けられたバーナ16を有している。

反応炉本体15は、例えば、ステンレス鋼等の耐熱鋼で構成されており、その内側の一部又は全部には、例えばアルミナ質の耐火煉瓦やアルミナ質の不定形耐火材等の耐火物がライニングされている。この方がフラーレン生成部の温度を上げることができフラーレンの生成に好適となるからである。

また、反応炉本体15は、反応炉内で生成したすす状物質がバーナ16の表面上に落下し、長時間の安定運転が阻害されるのを防止するため、鉛直下向きとなっているが、長時間運転を行わない場合には、反応炉本体15を鉛直下向きに規定する必要はなく、反応炉本体15は鉛直上向きでも、斜め上向きでもよい。

#### 【0022】

原料炭化水素含有ガスを供給する原料炭化水素含有ガス供給配管17と、原料炭化水素含有ガス中の原料炭化水素ガスの燃焼に必要な酸素を供給する酸素含有ガス供給配管18とが接続されたバーナ16は、供給された原料炭化水素含有ガス及び酸素含有ガスから混合ガスを作製する混合室19と、得られた混合ガスを所定の圧力（例えば、50～200トール、好ましくは、100～150トール）で保持する蓄圧室20と、混合ガスが吐出する複数の図示しない吐出口（例えば、口径が0.1～5mm、好ましくは0.2～3mm）が設けられた吐出部21を有している。

吐出部21としては、種々の形態のものを用い得るが、良好なガス流を得るためには、小さな口径の吐出口が多数集合した形態のものが好ましく、例えば、口径が0.1～5mmの吐出口を多数備える場合、吐出口の開口面積の合計が吐出部21が分布している領域の横断面積に対して、10～95%、好ましくは50～95%を占めるようにするのがよい。

#### 【0023】

なお、混合室 19、蓄圧室 20、及び吐出部 21 は、例えば、ステンレス鋼等の耐熱鋼で形成することができる。ここで、吐出部 21 は多孔質のセラミック（例えば、ジルコニア、コーディエライト、カーボン）焼結体を用いて構成することも可能であり、多孔質のセラミック焼結体を用いることで吐出部 21 の耐熱性を向上させることができ長時間の安定運転が可能になる。

また、混合室 19 を設けず、原料炭化水素含有ガスと酸素含有ガスをそれぞれ独立にフラーレン反応炉 11 内に導入してもよい。

#### 【0024】

原料炭化水素含有ガス供給配管 17 と、酸素含有ガス供給配管 18 にはそれぞれ熱交換器 22、23 が設けられて、加熱処理（予熱）された原料炭化水素含有ガス、酸素含有ガスがバーナ 16 に供給されるようになっている。更に、熱交換器 22 よりも上流側の原料炭化水素含有ガス供給配管 17 には、原料炭化水素をガス化させる気化装置 24 を配置することもある。

なお、熱交換器 22、23 は両方とも使用するのが好ましいが、場合によっては、熱交換器 22、23 のいずれか一方を省略し、原料炭化水素含有ガス及び酸素含有ガスのいずれか一方のみを予熱するようにしてもよい。

また、原料炭化水素含有ガス供給配管 17 及び酸素含有ガス供給配管 18 の先部には、バーナ 15 に供給する原料炭化水素含有ガス及び酸素含有ガスの流量を調整する流量調節器 25、26 がそれぞれ設けられている。

#### 【0025】

フラーレン反応炉 11 の下端側には、フラーレン反応炉 11 で生成したフラーレンやすず状物質を含む高温の排ガスの排出口 27 が設けられている。この排出口 27 には、ガス降温手段 28 を介して分離装置 12 が接続されている。

ここで、ガス降温手段 28 は、この実施の形態では、周壁を所定温度に冷却された所定長さのパイプ 29 を有し、高温で乱流状態のすず状物質含有気流がこのパイプ 29 内を通過することによって、周囲から抜熱され、所定の温度（例えば、原料炭化水素の液化温度以上でフラーレンの固化温度以下、例えば 400～500℃）まで降温されて、分離装置 12 内に送られている。

#### 【0026】

分離装置 12 は、フラーレン反応炉 11 から発生するすす状物質含有気流中の固形分と気流分を分離するためのもので、内部に高温耐熱フィルター 30 を備える。高温耐熱フィルター 30 は、原料炭化水素含有ガス、燃焼ガスを通過させてフラーレン及びすす状物質を回収するので、ガスの温度に応じて 400～500℃ の耐熱温度を有している。

分離装置 12 の構造は、通常の集塵機等に使用されるバグフィルター構造となっていて、このバグフィルターが前記した高温耐熱フィルター 30 によって構成されている。このような高温耐熱フィルター 30 としては、例えば、日本ポール社製焼結金属フィルターや富士フィルター社製焼結金属フィルター等が挙げられる。フィルター目開きの大きさは、フラーレンを生成させる燃焼条件や煤状物質の性状によって適宜選択する。

また、ガス降温手段 28 により、すす状物質含有気流の温度を 150℃ 程度以下まで下げる場合には、分離装置 12 の内部のフィルターは高温耐熱フィルターである必要はなく、ナイロン、四フッ化エチレン等の材質の通常用いられるフィルターを用いることができる。

#### 【0027】

分離装置 12 には、その上部に定期的に付着した固化物（例えば、すす状物質とフラーレン）を除去する逆洗浄機構 31 が設けられている。

この逆洗浄機構 31、高圧の不活性ガス（例えば、窒素やアルゴン）等を貯留するタンク 32 と、電磁弁 33 とを有し、電磁弁 33 を定期的に短時間パルス的に開けることによって、耐熱フィルター 30 内にガスを入れ、周囲に付着した固化物を下方に落下させ、排出弁 34 を開けて外部に排出できるようになっている。そして、分離装置 12 の上部には、耐熱フィルター 30 を通過したガスを外部に排出するガス排出配管 35 が設けられている。

#### 【0028】

分離装置 12 のガス排出配管 35 には、ガス冷却器 13 が設けられている。このガス冷却器 13 は通常の熱交換器と、同一又は近似した構造となっており、減圧装置 14 に流入するガスの温度を低下させ減圧装置 14 の負荷を低減させるようになっている。また、気流内に含まれる原料炭化水素含有ガス、燃焼ガス中の水

分が液化し、下部のドレーンから排出されるようになっている。

このガス冷却器 13 に後続する減圧装置 14 は通常の真空ポンプからなっている。なお、フラーレンの昇華温度は真空度によっても変化するので、供給する炭素質原料、酸素、不活性ガスの量から、最も効率的にフラーレンを回収できる圧力になるように減圧装置 14 を選定する。

#### 【0029】

各流量調節器 25、26 を用いて原料炭化水素含有ガスと酸素含有ガスの供給量を制御して混合室 19 内に導入することにより、原料炭化水素ガスが燃焼する際の酸素に対する原料炭化水素中の炭素の元素組成比 (C/O 比) を 1.08 以上かつ 1.56 以下、好ましくは 1.1 以上かつ 1.36 以下に調整した混合ガスを作製することができる。

そして作製した混合ガスを蓄圧室 20 内で保持して、吐出部 21 から吐出させることで、混合ガスを、例えば、75 cm/秒を超えかつ 1000 cm/秒以下、好ましくは 200 cm/秒以上かつ 600 cm/秒以下の平均吐出速度で反応炉本体 12 内に安定的に供給することができる。

#### 【0030】

排出口 27 に接続されたパイプ 29 を介して減圧装置 14 で反応炉本体 15 内を排気することができ、反応炉本体 15 内を、例えば、20 トール以上かつ 100 トール以下、好ましくは 30 トール以上かつ 50 トール以下の減圧状態に保持することができる。

このため、吐出部 21 から反応炉本体 15 内に吐出された混合ガスを、この減圧状態で燃焼させながら、生成した燃焼ガスを反応炉本体 15 内から排気口 27 から外部に排出することができる。

#### 【0031】

次に、本発明の一実施の形態に係るフラーレンの製造方法について詳細に説明する。

原料炭化水素含有ガスとしてトルエンガス、酸素含有ガスとして濃度 99% 以上の酸素ガス (以下、純酸素ガスともいう) を用いる。トルエンガスが燃焼する際の酸素に対するトルエン中の炭素の元素組成比 (C/O 比) を 1.08 以上かつ

1. 56 以下、好ましくは 1. 1 以上かつ 1. 36 以下になるように、各流量調節器 25、26 でトルエンガス量及び純酸素ガス量をそれぞれ調整して混合室 16 内に導入して混合ガスを作製する。

次いで、パイプ 29 を介して減圧装置 14 を用いて反応炉本体 15 内を排気しながら、吐出部 21 から混合ガスを、吐出部からの平均吐出速度が、例えば、200～600 cm/秒になるように反応炉本体 12 内に吐出し燃焼させる。

このとき、反応炉本体 15 内が例えば、20 トール以上かつ 100 トール以下、好ましくは 30 トール以上かつ 50 トール以下の減圧状態に維持されるように、減圧装置 14 の排気量を調節する。

#### 【0032】

トルエンガスと酸素ガスの混合ガスは、前記した減圧状態下において燃焼するため、トルエンの燃焼が均一に進行して、反応炉本体 12 内の温度を均一かつ高温（例えば、1600～2100℃、好ましくは 1700～1900℃）にすることができる。

また、C/O 比を所定の範囲に制御しているため、未燃焼のトルエンが加熱されて分解する際にすす状物質の生成が抑制されて、フラーレン前駆体が多量に生成する。

このため、生成したフラーレン前駆体同士の衝突の頻度が向上し、フラーレンの生成速度が向上して、フラーレンの収率を上げることができる。

#### 【0033】

燃焼ガスの温度を更に上げるためには、混合ガスを反応炉本体 12 内に吐出する前に予熱することが好ましい。

そのため、原料炭化水素含有ガス供給配管 17 と、酸素含有ガス供給配管 18 にそれぞれ熱交換器 22、23 を設けて、トルエンガス及び酸素ガスを加熱処理してからバーナ 16 の混合室 19 に供給する。

ここで、トルエンガスと酸素ガスは混合室 19 で予混合し混合ガスとしてから吐出部 21 からフラーレン反応炉 11 内に吐出し燃焼させているので、混合ガスの温度がトルエンの気化温度以上で自己着火温度未満となるように各熱交換器 22、23 を運転するのがよい。

なお、安定化のため気化温度より 1 0 ℃以上、好ましくは 2 0 ℃以上高くなる温度範囲がよい。また、安定化のため自己着火温度より 1 0 ℃以上、好ましくは 2 0 ℃以上低くなる温度範囲がよい。

#### 【 0 0 3 4 】

また、混合室 1 9 を設けず、トルエンガスと酸素ガスをそれぞれ独立にフラーレン反応炉 1 1 内に導入する場合には、フラーレン反応炉 1 1 内の上流側で着火する恐れはないため、酸素ガス予熱温度に上限はないが、トルエンガスは 3 0 0 ℃程度で炭化し、原料炭化水素含有ガス供給配管 1 7 が閉塞するため、炭化温度以下がよい。

なお、トルエンガス及び酸素ガスは両方とも加熱処理することが好ましいが、場合によっては、トルエンガス及び酸素ガスのいずれか一方のみを予熱するようにしてもよい。

#### 【 0 0 3 5 】

原料炭化水素としてはトルエンのほかに、例えば、ベンゼン、キシレン、ナフタレン、アントラセン等の芳香族系炭化水素、クレオソート油、カルボン酸油などの石炭系炭化水素、アセチレン系不飽和炭化水素、エチレン系炭化水素、ペンタンやヘキサン等の脂肪族飽和炭化水素等が使用でき、これらを単独又は任意の割合で混合して使用することもできる。

特に芳香族系炭化水素が好ましく、中でも精製した芳香族系炭化水素を用いることが好ましい。

原料炭化水素ガスの純度は高い方が好ましいが、燃焼温度や原料炭化水素ガスの燃焼反応中での濃度を制御するためにアルゴンガス等の不活性ガスで原料炭化水素ガスを希釈してもよい。

酸素含有ガスとしては、濃度 9 9 % 以上の酸素ガス、濃度 9 9 % 以上の酸素ガスを窒素やアルゴンガス等の不活性ガスで希釈したもの、空気等が用いられる。

#### 【 0 0 3 6 】

続いて、混合ガスを反応炉本体 1 5 内に所定の速度で吐出させた場合における、トルエンの酸素の下での燃焼及び分解、更にフラーレンの生成状況について説明する。



トルエンは20トール以上かつ100トール以下、好ましくは30トール以上かつ50トール以下の減圧状態下において燃焼するため、反応炉本体15内での燃焼ガスの温度は、例えば、1600～2100℃、好ましくは1700～1900℃の高温になる。このため、未燃焼のトルエンは容易に加熱されて分解し気化して、トルエンの燃焼により発生した燃焼ガス内に拡散する。

ここで、バーナ16の吐出部21からは混合ガスが75cm/秒を超えかつ1000cm/秒以下、好ましくは200cm/秒以上かつ600cm/秒以下の平均吐出速度で吐出しているので、反応炉本体15内には多量の混合ガスが流入することになって、吐出部21の下流側に混合ガスの顕著な吐出流が形成される。このため、トルエンの分解物を含有した燃焼ガスは、フラーレン反応炉11の上流側（バーナ16側）から下流側に向けて流出する一様な流れの形成が促進されることが考えられる。

#### 【0037】

反応炉本体15内の圧力が前述した減圧状態に保持されている下での燃焼であることからトルエンの均一燃焼が促進されて、燃焼ガスの温度は反応炉本体15の軸方向に垂直な方向では実質的に一様になっていると考えられる。

その結果、燃焼ガス流内では自己循環流が発生し難くなる。従って、反応炉本体15内で上流側から下流側に向けて流出する一様な流れの安定化が図られると思われる。

ここで、バーナ16を重力的方向において上方側に設けることにより、燃焼ガスは重力に従って下方に流下することになり、安定化は確実となる。

更に、反応炉本体15内の燃焼ガスは、排出口27に接続されたパイプ29を介して減圧装置14で排気される。これによって、反応炉本体15内で上流側から下流側に向かう一様な流れがより助長されると思われる。

#### 【0038】

燃焼ガス中に拡散したトルエンの分解物は、燃焼ガスによって加熱されてフラーレン前駆体に転化し、フラーレン前駆体は相互に衝突を繰り返しながら、フラーレンに転化していくものと考えられる。

ここで、トルエンの分解物を含有した燃焼ガスの流れが、反応炉本体15内で上

流側から下流側に向かう一様な流れであるため、燃焼ガス中のトルエンの分解物の不均一な移動が抑制され、トルエンの分解物の燃焼ガス内での滞留時間は一樣になる。このため、トルエンの分解物からフラレン前駆体が安定して生成されることが考えられる。

また、生成したフラレン前駆体の燃焼ガス中での不均一な移動も抑制されて、フラレン前駆体の燃焼ガス内での滞留時間が一樣になる。このため、フラレン前駆体からフラレンが安定して生成されることが考えられる。

その結果、トルエン中の炭素に対すフラレンの収率は0.5～1%、副製したすす状物質中のフラレン含有率は10～25%になると考えられる。

#### 【0039】

以上、説明したように、反応炉本体15内にバーナ16から混合ガスを大きな平均吐出速度で吐出することで、フラレンの収率及びすす状物質中のフラレン含有率を共に向上させることが判明した。

ここで、混合ガスをこのような大きな平均吐出速度で吐出するということは、フラレン反応炉11に供給する単位時間当たりの混合ガス量を多くすることを意味し、その結果、フラレン反応炉11に供給するフラレンの原料の供給量は多くなっている。

従って、フラレンの原料の供給量を多くして、フラレンの収率及びすす状物質中のフラレン含有率を高位に維持することができることから、フラレンの生産量を大幅に向上させることができる。

#### 【0040】

##### (実施例1)

図1に示したフラレン製造設備を用いてフラレンを製造した。

原料炭化水素ガスとしてトルエンガスを使用し、酸素含有ガスには純酸素を使用した。トルエンガスは一旦気化装置でトルエンを加熱してガス状とした後、熱交換器で180℃程度に加熱した。

一方、酸素ガスは酸素タンクから熱交換器に供給し、ここで加熱して180℃とした。そして、バーナ内で予混合し混合ガスとして、フラレン反応炉内に吐出した。

ここで、バーナの吐出部は、外径が250 mmの円板状の多孔質のセラミック焼結体を用いて構成されており、多孔質のセラミック焼結体には25 mm当たり30～50個の孔が吐出口として形成されている。

#### 【0041】

フラーレン反応炉の長さは2000 mm、直径は300 mmであり、フラーレン反応炉の内壁面でバーナの表面部（先端部）の位置に相当する部位から下流側に向かって400 mmの範囲には、例えば、アルミナ質の不定形耐火材でライニング層を構成した。ガス状物の排出口は内径が150 mm、ガス降温手段は内径が150 mm、長さが5000 mmのステンレス鋼製パイプであり、外側は水で水冷した。このガス降温手段により、分離装置に流入するガス状物の温度は500℃に低下していた。

このとき、トルエンガスの流量は143.2 mol/h、酸素ガスは163.1 Nリットル/分であり、酸素に対するトルエン中の炭素の元素組成比は1.14であった。

フラーレン反応炉内の圧力は40 トールで、バーナから吐出された際の混合ガスの平均吐出速度は242 cm/秒であった。

このような条件でフラーレンを製造すると、副製したすす状物質中のフラーレン含有率は20%、トルエンの炭素に対するフラーレンの収率は1%であった。

#### 【0042】

##### （実施例2）

実施例1で使用したフラーレン製造設備を用いてフラーレンを製造した。

原料炭化水素ガスとしてトルエンガスを使用し、酸素含有ガスには純酸素を使用した。トルエンガスは一旦気化装置でトルエンを加熱してガス状とした後、熱交換器で180℃程度に加熱した。

一方、酸素ガスは酸素タンクから熱交換器に供給し、ここで加熱して180℃とした。そして、バーナ内で予混合して混合ガスとしてフラーレン反応炉内に吐出した。

このとき、トルエンガスの流量は286.3 mol/h、酸素ガスは326.1 Nリットル/分であり、酸素に対するトルエン中の炭素の元素組成比は1.167

であった。

フラーレン反応炉内の圧力は 4 0 トールで、バーナから吐出された際の混合ガスの平均吐出速度は 4 8 4 c m / 秒であった。

このような条件でフラーレンを製造すると、副製したすす状物質中のフラーレン含有率は 1 9 %、トルエンの炭素に対するフラーレンの収率は 0 . 9 5 % であった。

#### 【 0 0 4 3 】

##### (実験例 1)

実施例 1 で使用したフラーレン製造設備を用いてフラーレンを製造した。

原料炭化水素ガスとしてトルエンガスを使用し、酸素含有ガスには純酸素を使用した。トルエンガスは一旦気化装置でトルエンを加熱してガス状とした後、熱交換器で 1 8 0 ℃ 程度に加熱した。

一方、酸素ガスは酸素タンクから熱交換器に供給し、ここで加熱して 1 8 0 ℃ とした。そして、バーナ内で予混合して混合ガスとしてフラーレン反応炉内に吐出した。

このとき、酸素に対するトルエン中の炭素の元素組成比、フラーレン反応炉内の圧力を実施例 1 と同一とし、フラーレン反応炉内にバーナから吐出された際の混合ガスの平均吐出速度を 7 0 c m / 秒及び 1 1 0 0 c m / 秒とした。

このような条件でフラーレンを製造すると、混合ガスの平均吐出速度が 7 0 c m / 秒の場合、副製したすす状物質中のフラーレン含有率は 9 . 3 %、トルエンの炭素に対するフラーレンの収率は 0 . 4 6 % であった。

また、混合ガスの平均吐出速度が 1 1 0 0 c m / 秒の場合、副製したすす状物質中のフラーレン含有率は 8 %、トルエンの炭素に対するフラーレンの収率は 0 . 5 % であった。

このことから、バーナからの混合ガスの平均吐出速度を 7 0 c m / 秒、又は 1 1 0 0 c m / 秒とすると、フラーレン収率は低下することがわかる。

なお、本実験例は比較例的ではあるが、収率を考慮しなければフラーレンは製造し得るものであることが判る。

#### 【 0 0 4 4 】

## (実験例 2)

実施例 1 で使用したフラーレン製造設備を用いてフラーレンを製造した。

原料炭化水素ガスとしてトルエンガスを使用し、酸素含有ガスには純酸素を使用した。トルエンガスは一旦気化装置でトルエンを加熱してガス状とした後、熱交換器で 180℃程度に加熱した。

一方、酸素ガスは酸素タンクから熱交換器に供給し、ここで加熱して 180℃とした。そして、バーナ内で予混合して混合ガスとしてフラーレン反応炉内に吐出した。

このとき、酸素に対するトルエン中の炭素の元素組成比、バーナからの混合ガスの平均吐出速度は実施例 1 と同一とし、フラーレン反応炉内の圧力を 15 トール及び 110 トールとした。

このような条件でフラーレンを製造すると、フラーレン反応炉内の圧力が 15 トールの場合、副製したすす状物質中のフラーレン含有率は 25%、トルエンの炭素に対するフラーレンの収率は 0.6%であった。

また、フラーレン反応炉内の圧力が 110 トールの場合、トルエンの炭素に対する副製したすす状物質中のフラーレン含有率は 10%、トルエンの炭素に対するフラーレンの収率は 0.5%であった。

このことから、フラーレン反応炉内の圧力を 15 トール又は 110 トールとすると、フラーレンを製造し得ることが確認されるが、フラーレン収率は低下することがわかる。

## 【0045】

## (実験例 3)

実施例 1 で使用したフラーレン製造設備を用いてフラーレンを製造した。

原料炭化水素ガスとしてトルエンガスを使用し、酸素含有ガスには純酸素を使用した。トルエンガスは一旦気化装置でトルエンを加熱してガス状とした後、熱交換器で 180℃程度に加熱した。

一方、酸素ガスは酸素タンクから熱交換器に供給し、ここで加熱して 180℃とした。そして、バーナ内で予混合して混合ガスとしてフラーレン反応炉内に吐出した。

このとき、混合ガスのバーナからの平均吐出速度とフラーレン反応炉内の圧力を実施例 1 と同一とし、酸素に対するトルエン中の炭素の元素組成比を 1.00 及び 1.60 とした。

このような条件でフラーレンを製造すると、酸素に対するトルエン中の炭素の元素組成比が 1.00 の場合、副製したすす状物質中のフラーレン含有率は 21%、トルエンの炭素に対するフラーレンの収率は 0.6% であった。

また、酸素に対するトルエン中の炭素の元素組成比が 1.60 の場合、副製したすす状物質中のフラーレン含有率は 9%、トルエンの炭素に対するフラーレンの収率は 0.7% であった。

このことから、酸素に対するトルエン中の炭素の元素組成比を 1.00 又は 1.60 とすると、フラーレン収率は低下することがわかる。

#### 【0046】

以上、本発明の実施の形態を説明したが、本発明は、この実施の形態に限定されるものではなく、明細書に記載した各構成をそれぞれ変更することは可能であり、前記したそれぞれの実施の形態や変形例の一部又は全部を組み合わせることで本発明のフラーレンの製造方法を構成する場合も本発明の権利範囲に含まれる。

例えば、熱交換器でそれぞれ加熱したトルエンガスと酸素ガスを別配管でバーナに給し、バーナで混合してから反応炉本体内に吐出したが、熱交換器でそれぞれ加熱したトルエンガスと酸素ガスを混合器で混合して混合ガス状態にしてから混合室を有しないバーナに供給しフラーレン反応炉本体内に吐出するようにしてもよい。この場合も、混合ガスの温度がトルエンの気化温度以上で自己着火温度未満となるように各熱交換器を運転する。

#### 【0047】

また、熱交換器でそれぞれ加熱したトルエンガスと酸素ガスをフラーレン反応炉に設けた吐出部からフラーレン反応炉内に吐出し、フラーレン反応炉内で拡散混合しながら燃焼させるようにすることもできる。この場合、トルエンガスの加熱温度範囲は、気化温度以上で炭化温度未満となる。また、酸素ガスの加熱温度範囲は、トルエンの気化温度以上であれば上限に制限はない。

バーナを反応炉本体の上端側（重力的に上方）に設けたが、フラーレン反応炉の

側部の上側に、あるいは下端側（重力的に下方）にバーナを設けることも可能である。また、バーナを各吐出口毎に分割して設け、それぞれに混合室及び蓄圧室を配置するようにしてもよい。

多孔質セラミック焼結体の板で形成された吐出部を使用したか、ステンレス鋼等の耐熱鋼で形成された吐出部を使用してもよい。また、ステンレス鋼製の耐熱金属で形成された微小径ノズルを集合させた吐出部を使用することもできる。

#### 【0 0 4 8】

##### 【発明の効果】

請求項 1 ～ 6 記載のフラーレンの製造方法においては、原料炭化水素含有ガスと酸素含有ガスがフラーレン反応炉内に吐出される際の吐出部からの平均吐出速度を 7 5 c m / 秒を超えかつ 1 0 0 0 c m / 秒以下とするので、フラーレンの原料供給量を多くして、例えば、原料炭化水素含有ガス中の炭素に対するフラーレンの収率を 0 . 5 % 以上かつ 1 % 以下、副製したすす状物質中のフラーレン含有率を 1 0 % 以上かつ 2 5 % 以下と大きくすることができ、フラーレンの生産量を増加させることが可能になる。

#### 【0 0 4 9】

特に、請求項 2 記載のフラーレンの製造方法においては、フラーレン反応炉内の圧力が 2 0 トール以上かつ 1 0 0 トール以下、好ましくは 3 0 トール以上かつ 5 0 トール以下であるので、燃焼が均一に進行してフラーレン反応炉内の温度をより均一、かつ高温にすることができ、フラーレンの生成速度を大きくすることが可能になる。

その結果、フラーレンの生産量を増加させることが可能になる。

#### 【0 0 5 0】

請求項 3 記載のフラーレンの製造方法においては、原料炭化水素含有ガスが燃焼する際の酸素含有ガス中の酸素に対する原料炭化水素含有ガス中の炭素の元素組成比が 1 . 0 8 以上かつ 1 . 5 6 以下、好ましくは 1 . 1 以上かつ 1 . 3 6 以下であるので、すす状物質の生成を抑制してフラーレン前駆体の生成量を向上させることができ、フラーレンの生成速度を高位に安定化することができる。

その結果、フラーレンの生産量を増加させることが可能になる。

**【0051】**

請求項4記載のフラーレンの製造方法においては、酸素含有ガスが濃度99%以上の酸素ガスであるので、フラーレン反応炉内で発生する燃焼ガスの量を少なくして燃焼ガスの単位体積当たりの保持熱量を大きくすることができ、燃焼ガスの温度を高温にすることが可能になる。

その結果、原料炭化水素ガスの分解が促進されてフラーレン前駆体の生成速度が大きくなると共に、フラーレン前駆体同士の反応が促進されて、フラーレンの生成速度を向上させることが可能となる。

**【0052】**

請求項5記載のフラーレンの製造方法においては、原料炭化水素含有ガスは予熱されて吐出部からフラーレン反応炉内に吐出されるので、また、請求項6記載のフラーレンの製造方法においては、酸素含有ガスは予熱されて吐出部からフラーレン反応炉内に吐出されるので、フラーレン反応炉の燃焼温度を上昇することができ、フラーレンの製造効率を高めることが可能になる。

**【図面の簡単な説明】****【図1】**

本発明の一実施の形態に係るフラーレンの製造方法を適用したフラーレン製造設備の説明図である。

**【符号の説明】**

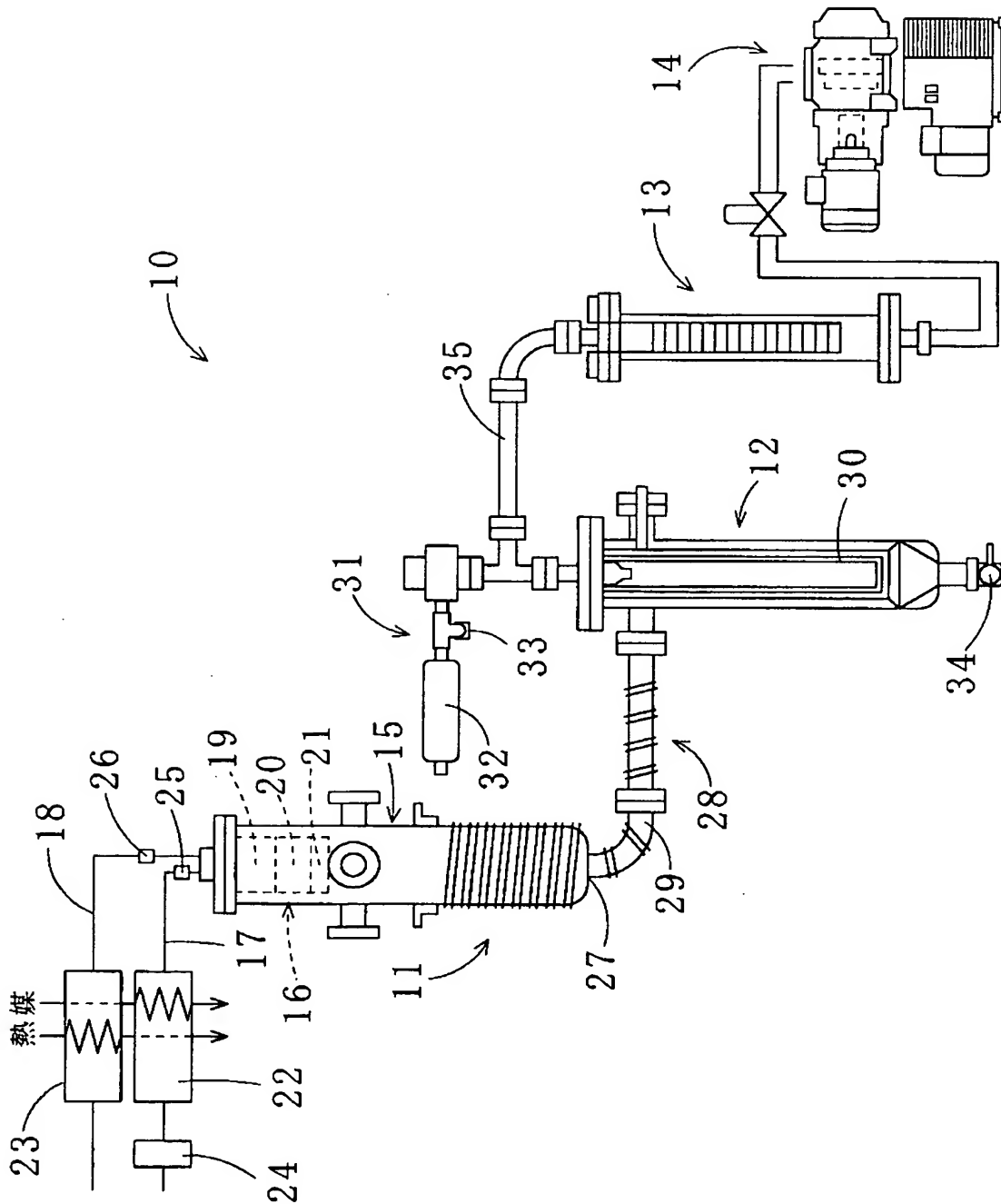
10：フラーレン製造設備、11：フラーレン反応炉、12：分離装置、13：ガス冷却器、14：減圧装置、15：反応炉本体、16：バーナ、17：原料炭化水素含有ガス供給管、18：酸素含有ガス供給管、19：混合室、20：蓄圧室、21：吐出部、22、23：熱交換器、24：気化装置、25、26：流量調節器、27：排出口、28：ガス降温手段、29：パイプ、30：高温耐熱フィルター、31：逆洗浄機構、32：タンク、33：電磁弁、34：排出弁、35：ガス排出配管



【書類名】

図面

【図 1】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 フラーレンの原料供給量を多くしてフラーレンの収率及びすす状物質中のフラーレン含有率を向上させてフラーレンの生産量を増加させることが可能なフラーレン製造方法を提供する。

【解決手段】 原料炭化水素含有ガスと酸素含有ガスをフラーレン反応炉 11 に設けた吐出部 21 からフラーレン反応炉 11 内に吐出し燃焼させてフラーレンを製造する方法において、原料炭化水素含有ガスと酸素含有ガスがフラーレン反応炉 11 内に吐出される際の吐出部 21 からの平均吐出速度を 75 cm/秒を超えかつ 1000 cm/秒以下、好ましくは 200 cm/秒以上かつ 600 cm/秒以下にして、原料炭化水素含有ガス中の炭素に対するフラーレンの収率及び副製したすす状物質中に含まれるフラーレン含有率を大きくする。

【選択図】 図 1

DATE OF SUBMISSION: June 10, 2003

REFERENCE NO.=J10400    PATENT APPLICATION NO.2003-165384    PAGE: 1/1

---

[DOCUMENT NAME]                      PATENT APPLICATION

[REFERENCE NUMBER]                   J10400

[DATE OF SUBMISSION]                June 10, 2003

[SUBMITTED TO]                        Shinichiro OTA

                                        COMMISSIONER    OF    THE    PATENT    OFFICE

[INTERNATIONAL PATENT CLASSIFICATION]    C01B 31/02

[TITLE OF THE INVENTION]    METHOD FOR PRODUCING FULLERENES

[NUMBER OF CLAIMS]                    6

[INVENTOR]

                 [ADDRESS]    c/o Frontier Carbon Corporation, 1-1, Kurosaki  
                                        Shiroishi,    Yahatanishi-ku,    Kitakyusyu-shi,  
                                        FUKUOKA

                 [NAME]            Hiroaki TAKEHARA

[APPLICANT]

                 [IDENTIFICATION NUMBER]    502236286

                 [NAME]            Frontier Carbon Corporation

[AGENT]

                 [IDENTIFICATION NUMBER]    100090697

                 [PATENT ATTORNEY]

                 [NAME]                          Fujio NAKAMAE

[INDICATION OF FEE]

                 [DEPOSIT ACCOUNT NUMBER]    044484

                 [AMOUNT OF PAYMENT]            ¥21,000

[LIST OF SUBMITTED DOCUMENT]

                 [DOCUMENT NAME]            SPECIFICATION                    1

                 [DOCUMENT NAME]            DRAWINGS                        1

                 [DOCUMENT NAME]            ABSTRACT                        1

[NECESSITY OF PROOF]    NECESSARY

[DOCUMENT NAME] SPECIFICATION

[TITLE OF THE INVENTION] METHOD FOR PRODUCING FULLERENES

[CLAIMS]

[Claim 1] A method for producing fullerenes in which a hydrocarbon-containing material gas and an oxygen-containing gas are discharged from a discharge portion provided in a fullerene reactor into the fullerene reactor and burned, characterized in that:

an average discharge velocity of the hydrocarbon-containing material gas and the oxygen-containing gas discharged from the discharge portion into the fullerene reactor is higher than 75 cm/s but not higher than 1000 cm/s.

[Claim 2] The method for producing fullerenes according to claim 1, wherein pressure in the fullerene reactor is in a range of 20 to 100 torr, preferably in a range of 30 to 50 torr.

[Claim 3] The method for producing fullerenes according to claim 1 or 2, wherein an elemental ratio of carbon in the hydrocarbon-containing material gas with respect to oxygen in the oxygen-containing gas is in a range of 1.08 to 1.56, preferably in a range of 1.1 to 1.36 at a time of burning of the hydrocarbon-containing material gas.

[Claim 4] The method for producing fullerenes according to one of claims 1 to 3, wherein the oxygen-containing gas has an oxygen concentration of 99% or more.

[Claim 5] The method for producing fullerenes according to one of claims 1 to 4, wherein the hydrocarbon-containing material gas is preheated before being discharged from the discharge portion into the fullerene reactor.

[Claim 6] The method for producing fullerenes according to one of claims 1 to 5, wherein the oxygen-containing gas is preheated before being discharged from the discharge portion into the fullerene reactor.

[DETAILED DESCRIPTION OF THE INVENTION]

[0001]

[FIELD OF THE INVENTION]

The present invention relates to a method for producing fullerenes, operable to increase fullerene production by improving fullerene yield and fullerene content in by-product soot-like material by increasing supply of materials for fullerenes.

[0002]

[BACKGROUND ART]

"Fullerenes" is a general term to represent the third carbon allotrope next to diamond and graphite, and indicates a group of closed cage carbon molecules, such as  $C_{60}$  and  $C_{70}$ . Besides  $C_{60}$  and  $C_{70}$ , fullerenes are known as  $C_{74}$ ,  $C_{76}$ ,  $C_{78}$ ,  $C_{80}$ ,  $C_{82}$ ,  $C_{84}$ ,  $C_{86}$ ,  $C_{88}$ ,  $C_{90}$ ,  $C_{92}$ ,  $C_{94}$  and  $C_{96}$ , and include any closed cage carbon molecule with no upper limit on the carbon number.

Existence of fullerenes was finally confirmed in 1990 which is quite recent, and fullerenes are a relatively new carbon material. Fullerenes are confirmed to have special physical properties because of their unique molecular structures, and used in a wide range of applications in, for example, superhard materials, pharmaceuticals, superconducting materials, semiconductor processing, etc., and innovative applications have been developed rapidly. Among fullerenes, particularly  $C_{60}$  and  $C_{70}$  are relatively easy to synthesize, and thus future demand thereof is expected to grow explosively.

Although various methods for synthesizing fullerenes have been proposed up to the present, methods which enable mass production of fullerenes at a low cost have not been established. Among these methods, a combustion method is known as one of the most cost-effective and efficient methods for producing fullerenes.

[0003]

The combustion method is a method in which a carbon-containing

compound is burned in flame formed in a fullerene reactor to produce fullerenes, and an identical carbon-containing compound can be used as fuel for combustion and as a material for fullerenes.

For producing fullerenes, conditions of the flame at a time of burning the carbon-containing compound are important. The conditions of the flame can be adjusted by controlling one or more of parameters selected from a parameter group including elemental ratio of carbon in the carbon-containing compound with respect to oxygen at the time of burning of the carbon-containing compound (C/O ratio), pressure in the fullerene reactor, diluent concentration at the time of burning the carbon-containing compound, temperature, retention time of the carbon-containing compound in the flame, and gas velocity of a mixed gas containing a gas of the carbon-containing compound and an oxygen gas at a burner.

For example, fullerene yield with respect to carbon in a carbon-containing compound and fullerene content in by-product soot-like material can be controlled to a range of 0.002 to 0.24 % and 0.003 to 7 %, respectively, by reducing pressure in a fullerene reactor and controlling C/O ratio to a range of 0.72 to 1.07, diluent concentration to a range of 0 to 40 mol%, temperature to a range of 1400 to 3000K and gas velocity to a range of 14 to 75 cm/s. (See e.g., Patent Document 1)

[0004]

[Patent Document 1]

Published Japanese Translation of PCT International Application No.  
H06-507879

[0005]

[PROBLEM TO BE SOLVED BY THE INVENTION]

However, even when the flame conditions are controlled, the fullerene yield and fullerene content in the soot-like material are as

low as 0.002 to 0.24% and 0.003 to 7%, respectively. Therefore, improving fullerene yield and raising fullerene content in soot-like material at the same time has been a major challenge to be solved.

The present invention has been made in view of the above situation, and an object of the present invention is to provide a method for producing fullerenes, operable to increase fullerene production by improving fullerene yield and fullerene content in by-product soot-like material by increasing supply of materials for fullerenes.

[0006]

[MEANS FOR SOLVING PROBLEM]

A method for producing fullerenes according to the present invention for attaining the above object is a method for producing fullerenes in which a hydrocarbon-containing material gas and an oxygen-containing gas are discharged from a discharge portion provided in a fullerene reactor into the fullerene reactor and burned, characterized in that:

an average discharge velocity of the hydrocarbon-containing material gas and the oxygen-containing gas discharged from the discharge portion into the fullerene reactor is higher than 75 cm/s but not higher than 1000 cm/s, preferably in a range of 200 to 600 cm/s. Accordingly, fullerene yield with respect to carbon in the hydrocarbon-containing material gas and fullerene content in by-product soot-like material are increased.

[0007]

By controlling the average discharge velocity of the hydrocarbon-containing material gas and the oxygen-containing gas discharged from the discharge portion into the fullerene reactor higher than 75 cm/s but not higher than 1000 cm/s, preferably in a range of 200 to 600 cm/s, a large quantity of the hydrocarbon-containing material gas and the oxygen-containing gas can be flowed into the fullerene reactor

and a noticeable jet flow of the respective gases can be formed on a downstream side of the discharge portion of the fullerene reactor.

Therefore, it is understood that in the fullerene reactor formation of the combustion gas flow generated by combustion running from an upstream side (on the discharge portion side) to a downstream side of the fullerene reactor is promoted and a self-circulating flow can be prevented from generating in the combustion gas.

[0008]

The formation of the smooth flow of the combustion gas has a great influence on stable production of fullerenes and increase of fullerene yield. In a case where fullerenes are produced under gravity (on the earth), downward combustion in which a discharge portion is disposed on an upper side and the gases are discharged downward and combusted is helpful to formation of the stable gas.

It is thought that when the average discharge velocity of the discharge portion of the hydrocarbon-containing material gas and the oxygen-containing gas from the discharge portion is high, heat radiation rate becomes low and substantial temperature of the combustion gas obtained by subtracting heat discharge from calorific power becomes high.

Here, the hydrocarbon-containing material gas and the oxygen-containing gas may be discharged separately from the discharge portion and mixed in the fullerene reactor, or they may be premixed to be discharged in the fullerene reactor in a state of a mixed gas.

[0009]

Here, the average discharge velocity from the discharge portion is obtained by dividing a total volume of the hydrocarbon-containing material gas and the oxygen-containing gas when being supplied into the fullerene reactor by a cross-sectional area of a region where the discharge portion is distributed in the fullerene reactor. However, the average discharge velocity varies with pressure in the fullerene reactor and



gas temperature at the time of discharge.

Since the cross-sectional area of the region where the discharge portion is distributed is used as a divisor, even if the configuration of the discharge portion (e.g., the inside diameter, arrangement pitch and the number of discharge ports) changes, the average discharge velocity from the discharge portion can be handled as constant. Thus, the average discharge velocity is preferable as an operating parameter of the fullerene reactor.

[0010]

As the size of the discharge ports becomes small, the discharge velocity becomes high. Thus, discharge velocity at which the hydrocarbon-containing material gas and the oxygen-containing gas are actually discharged from the discharge portion is higher than the average discharge velocity at which these gases are discharged from the discharge portion. However, in producing fullerenes, it is preferable to adjust the configuration of the discharge portion so that the discharge velocity approaches the average discharge velocity from the discharge portion.

With regard to the relation between the discharge velocity and the average discharge velocity from the discharge portion, the discharge velocity /the average discharge velocity from the discharge portion is preferably 10 or less, more preferably 5 or less, and still preferably 2 or less.

The discharge velocity /the average discharge velocity from the discharge portion can be made to be 1 by making devices (e.g., the discharge portion and the fullerene reactor) have a special configuration. However, in devices used generally, the discharge velocity /the average discharge velocity from the discharge portion becomes 1 or more.

[0011]

It is understood that, by regulating the average discharge velocity of the hydrocarbon-containing material gas and the oxygen-containing

gas supplied into the fullerene reactor through the discharge portion so that it falls in a certain range, fullerene precursors generated from the hydrocarbon-containing material gas heated in a combustion gas flow are restricted from moving nonuniformly in the combustion gas flow, and thus retention time of the fullerene precursors in the combustion gas flow can be uniform and also the fullerene precursors can be heated uniformly at high temperatures, and as a result, fullerene-producing reaction can be generated stably.

Therefore, the fullerene yield with respect to carbon in the hydrocarbon-containing material gas can be increased to 0.5 to 1, which is larger than those in conventional methods. Moreover, the fullerene content in the by-product soot-like material can be increased to 10 to 30 %, which is higher compared with that in conventional methods.

[0012]

Here, when the average discharge velocity at which the hydrocarbon-containing material gas and the oxygen-containing gas are discharged from the discharge portion into the fullerene reactor is 75cm/s or lower, forming downstream from the discharge portion a noticeable jet flow of the hydrocarbon-containing material gas and the oxygen-containing gas becomes difficult.

Therefore, formation of the combustion gas flow running from an upstream side to a downstream side of the fullerene reactor is not notably promoted, and a self-circulating flow becomes prone to be generated in the combustion gas, which is undesirable.

When the average discharge velocity at which the hydrocarbon-containing material gas and the oxygen-containing gas are discharged from the discharge portion into the fullerene reactor exceeds 1000 cm/s, the jet flow of the hydrocarbon-containing material gas and the oxygen-containing gas formed downstream from the discharge portion becomes so strong that a turbulent flow is more likely to be formed.

Thus, the combustion gas is stirred by the turbulent flow generated in the hydrocarbon-containing material gas and the oxygen-containing gas, and a circulating flow is undesirably formed in the combustion gas.

For the above reasons, the average discharge velocity at which the hydrocarbon-containing material gas and the oxygen-containing gas are discharged from the discharge portion into the fullerene reactor is specified as higher than 75 cm/s but not higher than 1000 cm/s, preferably in a range of 200 to 600 cm/s.

[0013]

In the method for producing fullerenes according to the present invention, it is preferable that the pressure in the fullerene reactor is in a range of 20 to 100 torr, preferably in a range of 30 to 50 torr.

By controlling the pressure in the fullerene reactor to a range of 20 to 100 torr, preferably in a range of 30 to 50 torr, the hydrocarbon-containing material gas and the oxygen-containing gas can be in a diluted state in the fullerene reactor.

Accordingly, combustion progresses uniformly and the temperature inside the reactor body can be more uniform and high (e.g., in a range of 1800 to 2100°C).

[0014]

If the pressure in the fullerene reactor is less than 20 torr, the pressure becomes advantageous for fullerene production. However, since the pressure in the reactor increases due to slight increase of pressure loss in subsequent piping and in the bag filter, maintaining a predetermined pressure of 20 torr becomes difficult.

Meanwhile, if the pressure in the fullerene reactor exceeds 100, the hydrocarbon-containing material gas is thermally decomposed and soot-producing reaction becomes noticeable in a production process of fullerenes and soot except fullerenes. Consequently, fullerene production rate deteriorates.

For the above reasons, the pressure in the fullerene reactor is specified in a range of 20 to 100 torr, preferably in a range of 30 to 50 torr.

[0015]

In the method for producing fullerenes according to the present invention, it is preferable that an elemental ratio (C/O ratio) of carbon in the hydrocarbon-containing material gas with respect to oxygen in the oxygen-containing gas is in a range of 1.08 to 1.56, preferably in a range of 1.1 to 1.36 at a time of burning of the hydrocarbon-containing material gas.

By controlling the C/O ratio to the above ranges, fullerene production rate can be stabilized at a high level.

[0016]

If the C/O ratio exceeds 1.56, the amount of the hydrocarbon-containing material gas to be burned decreases and the temperature of the combustion gas does not become high, and consequently the soot-like material is mainly formed from the hydrocarbon-containing material gas. Accordingly, the production of the fullerene precursors decreases, and moreover, the frequency of collision among the fullerene precursors decreases and the fullerene production rate lowers, which is not preferable.

On the other hand, if the C/O ratio is less than 1.08, the amount of the hydrocarbon material gas which is decomposed in flames to be fullerenes decreases. Accordingly, fullerene yield to be obtained decreases, which is not preferable.

For the above reasons, the C/O ratio is preferably in a range of 1.08 to 1.56, more preferably in a range of 1.1 to 1.36.

[0017]

In the method for producing fullerenes according to the present invention, it is preferable that the oxygen-containing gas has an oxygen

concentration of 99% or more.

The amount of the combustion gas generated in the fullerene reactor is reduced by making the oxygen-containing gas be composed substantially only of oxygen, and thereby retained heat per unit volume of the combustion gas can be increased.

As a result, the temperature of the combustion gas can be high, for example, in a range of 1600 to 2100°C, preferably in a range of 1700 to 1900°C.

[0018]

In the method for producing fullerenes according to the present invention, it is preferable that the hydrocarbon-containing material gas is preheated before being discharged from the discharge portion into the fullerene reactor.

Thereby, the hydrocarbon material gas is prevented from being liquefied during transportation, and thus the operation is stabilized and also the combustion temperature of the fullerene reactor can be elevated.

In the method for producing fullerenes according to the present invention, it is preferable that the oxygen-containing gas is preheated before being discharged from the discharge portion into the fullerene reactor.

Thereby, the combustion temperature at the time of burning of the hydrocarbon-containing material gas in the fullerene reactor can be raised.

[0019]

Preheating temperature of the hydrocarbon-containing material gas is preferably equal to or higher than a vaporization temperature of hydrocarbons as a material at an operating pressure, more preferably 10°C or more, still preferably 20°C or more, higher than the vaporization temperature.

It is also preferable to preheat the oxygen-containing gas to a temperature as high as around the preheating temperature of the hydrocarbon-containing material gas, but preferably equal to or lower than an autoignition temperature of a mixed gas at the operating pressure, still preferably lower than the autoignition temperature by 10°C or more.

Here, it is possible to adjust the temperature of the mixed gas by differentiating the preheating temperatures of the hydrocarbon-containing material gas and the oxygen-containing gas, however, the temperature difference between these gases is preferably as small as possible, and preferably within 50°C even if there is any temperature difference.

[0020]

[MODE FOR CARRYING OUT THE INVENTION]

Referring now to the accompanying drawings, embodiments of the present invention are described hereunder for the present invention to be understood.

FIG. 1 is an explanatory diagram of fullerene producing equipment to which a fullerene producing method according to one embodiment of the present invention is applied.

As illustrated in FIG. 1, fullerene producing equipment 10 to which a method for producing fullerenes according to one embodiment of the present invention is applied includes a fullerene reactor 11, a separation device 12 for recovering a soot-like material containing fullerenes from a gaseous substance exhausted from the fullerene reactor 11, a gas cooler 13 for cooling gases exhausted from the separation device 12 and a decompressor 14 having a vacuum pump for vacuuming the gases cooled by the gas cooler 13. Hereafter, these are described further in detail.

[0021]

The fullerene reactor 11 has, for example, a cylindrical reactor

body 15 and a burner 16 provided on an upper end side of the reactor body 15.

The reactor body 15 is made of, for example, heat resisting steel such as stainless steel, and has a lining of refractories such as alumina refractory bricks and unshaped alumina refractories on a part of or on the whole of the interior thereof. This structure allows temperature of a fullerene-producing area to be raised, which is favorable for fullerene production.

Moreover, the reactor body 15 is disposed to look vertically downward to prevent the soot-like material produced in the reactor from falling on a surface of the burner 16 and disturbing prolonged stable operation. However, when the prolonged operation is not conducted, it is not necessary to specify the reactor body to look vertically downward, and the reactor body 15 may look vertically upward or obliquely upward. [0022]

To the burner 16, hydrocarbon-containing material gas supply piping 17 for supplying a hydrocarbon-containing material gas, and oxygen-containing gas supply piping 18 for supplying oxygen required for burning of a hydrocarbon material gas contained in the hydrocarbon-containing material gas are connected. The burner 16 comprises a mixing chamber 19 for preparing a mixed gas from the supplied hydrocarbon-containing material gas and oxygen-containing gas, an accumulator 20 for retaining the obtained mixed gas at a predetermined pressure (e.g., in a range of 50 to 200 torr, preferably in a range of 100 to 150 torr), and a discharge portion 21 provided with a plurality of discharge ports not shown (e.g., the bore diameters of the ports are 0.1 to 5 mm, preferably 0.2 to 3 mm) from which the mixed gas is discharged.

As to the discharge portion 21, although various configurations may be employed, configurations in which a multiplicity of discharge ports with small bore diameters are gathered are preferable for obtaining

a favorable gas flow. For example, in a case where a multiplicity of discharge ports with bore diameters of 0.1 to 5 mm are provided, the sum of opening areas of the discharge ports preferably occupies 10 to 95%, still preferably 50 to 95%, of a cross-sectional area of a region where the discharge portion 21 is distributed.

[0023]

Furthermore, the mixing chamber 19, the accumulator 20 and the discharge portion 21 may be made of, for example, heat resisting steel such as stainless steel. The discharge portion 21 may be made using porous sintered bodies of ceramics (e.g., zirconia, cordierite or carbon), which enables improvement of heat resistance of the discharge portion 21 and the prolonged stable operation.

Moreover, without providing the mixing chamber 19, the hydrocarbon-containing material gas and the oxygen-containing gas may be introduced separately into the fullerene reactor 11.

[0024]

The hydrocarbon-containing material gas supply piping 17 and the oxygen-containing gas supply piping 18 are provided with heat exchangers 22 and 23, respectively, so that thermally treated (preheated) hydrocarbon-containing material gas and oxygen-containing gas are supplied to the burner 16. Furthermore, a vaporizer 24 for gasifying hydrocarbons as a material can be disposed in the hydrocarbon-containing material gas supply piping 17 on an upstream side of the heat exchanger 22.

Preferably, both of the heat exchangers 22 and 23 are used. In some cases, either one of the heat exchangers 22 and 23 may be omitted so that only either one of the hydrocarbon-containing material gas and the oxygen-containing gas is preheated.

Furthermore, flow regulators 25 and 26 are provided respectively in distal portions of the hydrocarbon-containing material gas supply



pipings 17 and the oxygen-containing gas supply piping 18 for adjusting flows of the hydrocarbon-containing material gas and the oxygen-containing gas supplied to the burner 15.

[0025]

An exhaust port 27 for a high-temperature exhaust gas containing fullerenes and the soot-like material produced in the fullerene reactor 11 is provided on a lower end side of the fullerene reactor 11. The separation device 12 is connected to the exhaust port 27 via a gas cooling unit 28.

In this embodiment, the gas cooling unit 28 has a pipe 29 of a predetermined length having a peripheral wall cooled to a certain temperature. By passing through the pipe 29, a high-temperature turbulent flow containing the soot-like material is deprived of heat from the circumference and is cooled to a predetermined temperature (e.g., equal to or higher than liquefaction temperature of the hydrocarbons as a material and equal to or lower than solidification temperature of fullerenes, e.g., in a range of 400 to 500°C), and subsequently the flow is fed into the separation device 12.

[0026]

The separation device 12 is provided for separating solids from the gas stream containing the soot-like material generated in the fullerene reactor 11, and includes a high-temperature, heat-resistant filter 30 provided therein. Since the high-temperature, heat-resistant filter 30 allows the hydrocarbon-containing material gas and a combustion gas to pass therethrough and recovers fullerenes and the soot-like material, the filter 30 endures heat of 400 to 600°C depending on the gas temperature.

The separation device 12 has a bag filter configuration applied in general dirt collectors etc., and the bag filter is made of the above-mentioned high-temperature, heat-resistant filter 30. Examples

of the high-temperature, heat-resistant filter 30 include sintered metal filters manufactured by Nihon Pall Ltd., and sintered metal filters manufactured by Fuji Filter Mfg. Co., Ltd. Size of filter openings is appropriately chosen depending on combustion conditions for fullerene production and characteristics of the soot-like material.

In a case where the gas stream containing the soot-like material is cooled to around 150°C or below by the gas cooling unit 28, the filter inside the separation device 12 need not be the high-temperature, heat-resistant filter, but instead, generally-used filters made of nylon or tetrafluoroethylene can be used.

[0027]

In an upper portion of the separation device 12, a backwashing mechanism 31 for regularly removing attached solidified matter (e.g., the soot-like material and fullerenes) is provided.

The backwashing mechanism 31 comprises a tank 32 for accumulating a high pressure inert gas (such as nitrogen or argon) or the like and an electromagnetic valve 33. By routinely opening the electromagnetic valve 33 for short periods at fixed intervals, the inert gas is fed into the high-temperature, heat-resistant filter 30 so that the solidified matter attached to the periphery falls downward, and by opening a discharge valve 34, the solidified matter is discharged outside. In the upper portion of the separation device 12, there is provided gas exhaust piping 35 for exhausting the gases having passed through the heat-resistant filter 30 to the outside.

[0028]

The gas exhaust piping 35 of the separation device 12 is provided with the gas cooler 13. The gas cooler 13 has a configuration identical with or similar to those of normal heat exchangers and lowers the temperature of the gases which enter the decompressor 14 to reduce stress on the decompressor 14. Moreover, moisture of the hydrocarbon-containing

material gas and the combustion gas contained in the gas stream is liquefied and discharged from a drain underneath.

The decompressor 14 succeeding the gas cooler 13 comprises a normal vacuum pump. Since sublimation temperatures of fullerenes vary also with degree of vacuum, the decompressor 14 is selected so that pressures at which fullerenes are recovered most efficiently can be obtained according to the amounts of carbonaceous materials, oxygen and the inert gas supplied.

[0029]

By introducing the hydrocarbon-containing material gas and oxygen-containing gas into the mixing chamber 19 while supply of these gases is controlled by the respective flow regulators 25 and 26, it is possible to prepare the mixed gas having C/O ratio, which is the elemental ratio of carbon in the material hydrocarbons with respect to oxygen at the time of burning the hydrocarbon material gas, controlled to a range of 1.08 to 1.56, more preferably 1.1 to 1.36.

Then, by being retained in the accumulator 20 and discharged from the discharge portion 21, the prepared mixed gas can be supplied stably into the reactor body 12 at an average discharge velocity, for example, higher than 75 cm/s but not higher than 1000 cm/s, preferably in a range of 200 to 600 m/s.

[0030]

The gas inside the reactor body 15 can be exhausted by the decompressor 14 via the pipe 29 connected to the exhaust port 27, and thus the gas inside the reactor body 15 can be maintained under reduced pressure, for example, in a range of 20 to 100 torr, preferably in a range of 30 to 50 torr.

Accordingly, while the mixed gas discharged from the discharge portion 21 into the reactor body 15 is burned under the reduced pressure, the produced combustion gas is exhausted out of the reactor body 15 through

the exhaust port 27.

[0031]

Next, a method for producing fullerenes according to one embodiment of the present invention is described in detail.

As the hydrocarbon-containing material gas, a toluene gas is used, and as the oxygen-containing gas, an oxygen gas having an oxygen concentration of 99 % or more (hereinafter also referred to as a pure oxygen gas) is used. The amount of the toluene gas and the amount of the pure oxygen gas introduced into the mixing chamber 16 are controlled by the flow regulators 25 and 26 respectively to prepare the mixed gas so that the elemental ratio (C/O ratio) of carbon contained in toluene with respect to the oxygen at a time of burning the toluene gas may be in a range of 1.08 to 1.56, preferably in a range of 1.1 to 1.36.

Next, while the gas inside the reactor body 15 is exhausted by the decompressor 14 via the pipe 29, the mixed gas is discharged from the discharge portion 21 into the reactor body 12 at an average discharge velocity, for example, in a range of 200 to 600 cm/s, and then the mixed gas is burned.

In this instance, a discharge amount from the decompressor 14 is adjusted so that the gas inside the reactor body 15 is maintained under reduced pressure, for example, in a range of 20 to 100 torr, preferably in a range of 30 to 100 torr.

[0032]

Since the mixed gas of the toluene gas and the oxygen gas is combusted under the above-mentioned reduced pressure, combustion of the toluene progresses uniformly and the temperature inside the reactor body 12 can be uniform and high (e.g., in a range of 1600 to 2100°C, preferably in a range of 1700 to 1900°C).

Moreover, since the C/O ratio is controlled in the predetermined range, when unburned toluene is heated and decomposed, production of

the soot-like material is restrained and a large quantity of fullerene precursors are produced.

Accordingly, frequency of collisions among the produced fullerene precursors is increased, and consequently a fullerene production rate becomes high and fullerene yield is improved.

[0033]

To further raise the temperature of the combustion gas, the mixed gas is preferably preheated before being discharged into the reactor body 12.

For this reason, the heat exchangers 22 and 23 are provided in the hydrocarbon-containing material gas supply piping 17 and the oxygen-containing gas supply piping 18, respectively, and the toluene gas and the oxygen gas are thermally treated before being supplied to the mixing chamber 19 of the burner 16.

The toluene gas and the oxygen gas are premixed in the mixing chamber 19 to be the mixed gas and the mixed gas is discharged from the discharge portion 21 into the fullerene reactor 11 to be combusted. Thus, it is preferable to operate the respective heat exchangers 22 and 23 in such a manner that the temperature of the mixed gas would become equal to or higher than vaporization temperature of toluene but lower than autoignition temperature of toluene.

Furthermore, for stabilization, the temperature of the mixed gas is in a range that is higher than the vaporization temperature of toluene preferably by 10°C or more, still preferably by 20°C or more. Moreover, for stabilization, the temperature of the mixed gas is in a range that is lower than the autoignition temperature of toluene preferably by 10°C or more, still preferably by 20°C or more.

[0034]

In a case where the toluene gas and the oxygen gas are separately introduced into the fullerene reactor 11 without providing the mixing

chamber 19, ignition is unlikely to occur at the upstream side of the fullerene reactor 11, and thus no upper limit is set for preheating temperature of the oxygen gas. However, since the toluene gas carbonizes at around 300°C and clogs up the hydrocarbon-containing material gas supply piping 17, the preheating temperature is preferably equal to or lower than the carbonizing temperature of the toluene gas.

Furthermore, it is preferable to thermally treat both of the toluene gas and the oxygen gas. In some cases, only either one of the toluene gas and the oxygen gas may be preheated.

[0035]

Besides the toluene, the hydrocarbons used as a material include, for example, aromatic hydrocarbons such as benzene, xylene, naphthalene, and anthracene; carboniferous hydrocarbons such as creosote oil and carboxylic acid oil; acetylenic unsaturated hydrocarbons; ethylene hydrocarbons; and aliphatic saturated hydrocarbons such as pentane and hexane. These may be used alone or in combination at given ratio.

The aromatic hydrocarbons are particularly preferred. Among these, refined aromatic hydrocarbons are preferred for use.

Preferably, purity of the hydrocarbon material gas is high. The hydrocarbon material gas may be diluted with inert gases such as an argon gas to control the combustion temperature and concentration of the hydrocarbon material gas during a combustion reaction.

As the oxygen-containing gas, an oxygen gas having an oxygen concentration of 99% or more, a gas prepared by diluting an oxygen gas having an oxygen concentration of 99% or more with an inert gas such as nitrogen or an argon gas, or air is used.

[0036]

Next, explanation is made on combustion and decomposition of the toluene under the oxygen in a case where the mixed gas is discharged into the reactor body 15 at a prescribed velocity, and further, on a

state of fullerene production.

Since the toluene is combusted under reduced pressure in a range of 20 to 100, preferably in a range of 30 to 50 torr, the temperature of the combustion gas in the reactor body 15 becomes high, for example, in a range of 1600°C to 2100°C, preferably in a range of 1700°C to 1900°C. Therefore, unburned toluene is easily heated, decomposed and vaporized, and further diffused into the combustion gas generated by the combustion of the toluene.

Here, the mixed gas is discharged from the discharge portion 21 of the burner 16 at an average discharge velocity higher than 75 cm/s but not higher than 1000 cm/s, preferably in a range of 200 to 600 cm/s, and therefore, a great amount of the mixed gas enters the reactor body 15, and a noticeable jet flow of the mixed gas is formed at the downstream side of the discharge portion 21.

Accordingly, it is understood that formation of a uniform flow of the combustion gas containing decomposed products of the toluene running from the upstream side (the burner 16 side) to the downstream side of the fullerene reactor 11 is promoted.

[0037]

Since the combustion is performed while the gas inside the reactor body 15 is maintained under the reduced pressure as described above, uniform combustion of the toluene is promoted, and thus it is understood that the temperature of the combustion gas is substantially uniform in a direction vertical to an axial direction of the reactor body 15.

As a result, it becomes difficult for a self-circulating flow to be generated in the combustion gas flow. Accordingly, a uniform flow of the combustion gas running from the upstream side to the downstream side in the reactor body 15 is stabilized.

Moreover, by providing the burner 16 on an upper side in a gravitational direction of the fullerene reactor 15, the combustion gas

flows downward by gravity, by which stabilization of the flow is assured.

Furthermore, the combustion gas in the reactor body 15 is exhausted by the decompressor 14 via the pipe 29 connected to the exhaust port 27. Accordingly, it is understood that the uniform flow of the combustion gas running from the upstream side to the downstream side in the reactor body 15 is further promoted.

[0038]

It is thought that the decomposed products of the toluene diffused into the combustion gas are heated by the combustion gas and turned into the fullerene precursors, and then the fullerene precursors repeat collisions with each other, thereby transforming into the fullerenes.

Since the flow of the combustion gas containing the decomposed products of the toluene is the uniform flow running from the upstream side to the downstream side in the reactor body 15, the decomposed products of the toluene in the combustion gas are restrained from moving nonuniformly, and thus the retention times of the decomposed products of the toluene in the combustion gas become uniform. Therefore, it is thought that the fullerene precursors are produced stably from the decomposed products of the toluene.

Moreover, the nonuniform movement of the produced fullerene precursors in the combustion gas is restrained, and thus the retention times of the fullerene precursors in the combustion gas become uniform. Therefore, it is thought that fullerenes are stably produced from the fullerene precursors.

As a result, it is thought that the fullerene yield with respect to the carbon in the toluene becomes 0.5 to 1%, and the fullerene content in the by-product soot-like material is 10 to 25 %.

[0039]

As described above, it has been found that the fullerene yield and the fullerene content in the soot-like material are both improved



by discharging the mixed gas from the burner 16 into the reactor body 15 at a high average discharge velocity.

Here, discharging the mixed gas at such a high average discharge velocity means to increase the amount of the mixed gas supplied to the fullerene reactor 11 per unit time, and consequently supply of the materials for fullerenes supplied to the fullerene reactor 11 is increased.

Accordingly, by increasing the supply of the materials for fullerenes, the fullerene yield and the fullerene content in the soot-like material can be maintained at a high level, and thus the fullerene production can be greatly improved.

[0040]

(Experiment 1)

Fullerenes were produced using the fullerene producing equipment illustrated in FIG. 1.

A toluene gas and pure oxygen were used as the hydrocarbon material gas and the oxygen-containing gas, respectively. Toluene was once heated by a vaporizer to be turned into a gas state, and then the toluene gas was heated to around 180°C by the heat exchanger.

Meanwhile, the oxygen gas was supplied from an oxygen tank to the heat exchanger where the oxygen gas was heated to 180°C. Then, the heated toluene gas and oxygen gas were premixed in the burner and discharged into the fullerene reactor as a mixed gas.

The discharge portion of the burner used was made using a disc-shaped porous sintered body of ceramics having an outside diameter of 250 mm, and 30 to 50 holes were provided per 25 mm in the porous sintered body of ceramics as discharge ports.

[0041]

The fullerene reactor had a length of 2000 mm and a diameter of 300 mm, and on the inner wall of the fullerene reactor, a lining layer

was formed by, for example, alumina unshaped refractories in a range of 400 mm from a part corresponding to the surface portion (tip portion) of the burner toward the downstream side. The exhaust port for the gaseous substance had an inside diameter of 150 mm, and the gas cooling unit comprised a stainless steel pipe with an inside diameter of 150 mm and a length of 5000 mm, whose exterior was cooled by water. The gaseous substance flowing into the separation device was cooled to a temperature of 500 °C by the gas cooling unit.

In this instance, flow rates of the toluene gas and the oxygen gas were 143.2 mol/h and 163.1 N liter/min., respectively, and an elemental ratio of carbon in toluene with respect to oxygen was 1.14.

Pressure inside the fullerene reactor was 40 torr, and an average discharge velocity of the mixed gas discharged from the burner was 242 cm/sec.

When fullerenes were produced under such conditions, fullerene content in by-product soot-like material was 20 %, and fullerene yield with respect to carbon in toluene was 1 %.

[0042]

(Experiment 2)

Fullerenes were produced using the fullerene producing equipment used in Experiment 1.

A toluene gas and pure oxygen were used as the hydrocarbon material gas and the oxygen-containing gas, respectively. Toluene was once heated by a vaporizer to be turned into a gas state, and then the gaseous toluene was heated to around 180°C by the heat exchanger.

Meanwhile, the oxygen gas was supplied from the oxygen tank to the heat exchanger where the oxygen gas was heated to 180°C. Then, the heated toluene gas and oxygen gas were premixed in the burner and discharged into the fullerene reactor as a mixed gas.

In this instance, flow rates of the toluene gas and the oxygen

gas were respectively 286.3 mol/h and 326.1 Nliter/min., and an elemental ratio of carbon in toluene with respect to oxygen was 1.167.

Pressure inside the fullerene reactor was 40 torr, and an average discharge velocity of the mixed gas discharged from the burner was 484 cm/sec.

When fullerenes were produced under such conditions, fullerene content in by-product soot-like material was 19 %, and fullerene yield with respect to carbon in toluene was 0.95 %.

[0043]

(Experimental Example 1)

Fullerenes were produced using the fullerene producing equipment used in Experiment 1.

A toluene gas and pure oxygen were used as the hydrocarbon material gas and the oxygen-containing gas, respectively. Toluene was once heated by a vaporizer to be turned into a gas state, and then the gaseous toluene was heated to around 180°C by the heat exchanger.

Meanwhile, the oxygen gas was supplied from the oxygen tank to the heat exchanger where the oxygen gas was heated to 180°C. Then, the heated toluene gas and oxygen gas were premixed in the burner and discharged into the fullerene reactor as a mixed gas.

In this instance, an elemental ratio of carbon in toluene with respect to oxygen and pressure inside the fullerene reactor were set at the same values as those in Experiment 1, and average discharge velocities of the mixed gas discharged from the burner were 70 cm/sec and 1100 cm/sec.

When fullerenes were produced under such conditions and the average discharge velocity of the mixed gas was 70 cm/sec, fullerene content in by-product soot-like material was 9.3 %, and fullerene yield with respect to carbon in toluene was 0.46 %.

When the average discharge velocity of the mixed gas was 1100 cm/sec,

fullerene content in by-product soot-like material was 8 %, and fullerene yield with respect to carbon in toluene was 0.5 %.

From the above results, it was found that fullerene yield decreased when the average discharge velocity of the mixed gas discharged from the burner was 70 cm/sec or 1100 cm/sec.

Although the present experimental example is more like a comparative example, it is found that fullerenes can be produced when fullerene yield is not considered important.

[0044]

(Experimental Example 2)

Fullerenes were produced using the fullerene producing equipment used in Experiment 1.

A toluene gas and pure oxygen were used as the hydrocarbon material gas and the oxygen-containing gas, respectively. Toluene was once heated by a vaporizer to be turned into a gas state, and then the gaseous toluene was heated to around 180°C by the heat exchanger.

Meanwhile, the oxygen gas was supplied from the oxygen tank to the heat exchanger where the oxygen gas was heated to 180°C. Then, the heated toluene gas and oxygen gas were premixed in the burner and discharged into the fullerene reactor as a mixed gas.

In this instance, an elemental ratio of carbon in toluene with respect to oxygen and the average discharge velocity of the mixed gas from the burner were set at the same values as those in Experiment 1, and pressure within the fullerene reactor was set at 15 torr and 110 torr.

When fullerenes were produced under such conditions and pressure in the fullerene reactor was 15 torr, fullerene content in by-product soot-like material was 25 %, and fullerene yield with respect to carbon in toluene was 0.6 %.

If pressure in the fullerene reactor was 110 torr, fullerene content

in by-product soot-like material with respect to carbon in toluene was 10 %, and fullerene yield with respect to carbon in toluene was 0.5 %.

From the above results, when pressure in the fullerene reactor was 15 or 110 torr, though, it was found that fullerenes were produced but that fullerene yield decreased.

[0045]

(Experimental Example 3)

Fullerenes were produced using the fullerene producing equipment used in Experiment 1.

A toluene gas and pure oxygen were used as the hydrocarbon material gas and the oxygen-containing gas, respectively. Toluene was once heated by a vaporizer to be turned into a gas state, and then the toluene in a gas state was heated to around 180°C by the heat exchanger.

Meanwhile, the oxygen gas was supplied from the oxygen tank to the heat exchanger where the oxygen gas was heated to 180°C. Then, the heated toluene gas and oxygen gas were premixed in the burner and discharged into the fullerene reactor as a mixed gas.

In this instance, an average discharge velocity of the mixed gas from the burner and pressure inside the fullerene reactor were set at the same values as those in Experiment 1, and elemental ratio of carbon in toluene with respect to oxygen was set at 1.00 and 1.60.

When fullerenes were produced under such conditions and the elemental ratio of carbon in toluene with respect to oxygen was 1.00, fullerene content in by-product soot-like material was 21 %, and fullerene yield with respect to carbon in toluene was 0.6 %.

When the elemental ratio of carbon in toluene with respect to oxygen was 1.60, fullerene content in by-product soot-like material was 9 %, and fullerene yield with respect to carbon in toluene was 0.7 %.

From the above results, it is found that fullerene yield decreases when the elemental ratio of carbon in toluene with respect to oxygen

was set at 1.00 or 1.60.

[0046]

The embodiments of the present invention have been described above. However, the present invention is not limited to the embodiments, and changes may be made in each of the configurations described in the description, and modifications of the above embodiments of the method for producing fullerenes according to the present invention that are made by combining parts of or all of the above embodiments also fall within the scope of the present invention.

For example, the toluene gas and the oxygen gas respectively heated by the heat exchangers, are supplied through the separate piping to the burner, mixed in the burner, and discharged into the reactor body. However, the toluene gas and the oxygen gas respectively heated by the heat exchangers may be mixed by a mixer to be in a mixed gas state, and then the mixed gas may be supplied to the burner having no mixing chamber and discharged into the fullerene reactor body. Also in this case, each heat exchanger is operated in such a manner that the temperature of the mixed gas would become equal to or higher than the vaporization temperature of toluene but lower than the autoignition temperature of toluene.

[0047]

Further alternatively, the toluene gas and the oxygen gas respectively heated by the heat exchangers may be discharged into the fullerene reactor from the discharge portion provided in the fullerene reactor, and burned in the fullerene reactor while being diffused and mixed. In this case, a heating temperature range of the toluene gas is equal to or higher than the vaporization temperature but lower than the carbonizing temperature. Moreover, there is no upper limit on a heating temperature range of the oxygen gas as long as the temperature range is equal to or higher than the vaporization temperature of toluene.

The burner is provided on the upper end side (gravitationally

upward) of the fullerene reactor body. Alternatively, the burner may be provided on an upper side of a side portion of, or on a lower end side (gravitationally downward) of the fullerene reactor. Further alternatively, a burner may be provided separately in each discharge port, and a mixing chamber and an accumulator may be disposed to the each burner.

Although the discharge portion formed by a plate made of the porous sintered body of ceramics is used, a discharge portion made of heat-resisting steel such as stainless steel may be used. Furthermore, a discharge portion where minute-diameter nozzles made of stainless heat-resistance steel are concentrated may be used.

[0048]

#### [EFFECT OF THE INVENTION]

In the method for producing fullerenes according to claims 1 to 6, the average discharge velocity of the hydrocarbon-containing material gas and the oxygen-containing gas discharged from the discharge portion into the fullerene reactor is higher than 75 cm/s but not higher than 1000 cm/s. Thus, by increasing supply of fullerene material, for example, fullerene yield with respect to carbon in hydrocarbon-containing material gas and fullerene content in by-product soot-like material can be respectively increased to 0.5% to 1% and 10% to 25%.

[0049]

In particular, in the method for producing fullerenes according to claim 2, the pressure in the fullerene reactor is in a range of 20 to 100 torr, preferably in a range of 30 to 50 torr. Accordingly, combustion progresses uniformly. Thus, the temperature in the fullerene reactor can be more uniform and also high, and the fullerene production rate can be raised.

As a result, the fullerene production can be increased.

[0050]

In the method for producing fullerenes according to claim 3, the elemental ratio of carbon in the hydrocarbon-containing material gas with respect to oxygen in the oxygen-containing gas is in a range of 1.08 to 1.56, preferably in a range of 1.1 to 1.36 at a time of burning of the hydrocarbon-containing material gas. Accordingly, production of soot-like material can be restrained and the production of the fullerene precursors can be raised. Therefore, fullerene production rate can be stabilized at a high level.

As a result, fullerene production can be improved.

[0051]

In the method for producing fullerenes according to claim 4, the oxygen-containing gas has an oxygen concentration of 99% or more. Therefore, the amount of the combustion gas generated in the fullerene reactor is reduced and retained heat per unit volume of the combustion gas is increased. Accordingly, temperature of the combustion gas can be high.

As a result, degradation of the material hydrocarbon gas is promoted and the production rate of the fullerene precursors is increased. At the same time, reaction among the fullerene precursors is facilitated and the fullerene production rate can be raised.

[0052]

In the method for producing fullerenes according to claim 5, the hydrocarbon-containing material gas is preheated before being discharged from the discharge portion into the fullerene reactor. In the method for producing fullerenes according to claim 6, the oxygen-containing gas is preheated before being discharged from the discharge portion into the fullerene reactor. Consequently, combustion temperature of the fullerene reactor can be elevated and the fullerene production efficiency can be improved.

[BRIEF DESCRIPTION OF DRAWINGS]



[FIG. 1]

FIG. 1 is an explanatory diagram of fullerene producing equipment to which a fullerene producing method according to one embodiment of the present invention is applied.

[EXPLANATION OF NUMERALS]

10: fullerene producing equipment, 11: fullerene reactor, 12: separation device, 13: gas cooler, 14: decompressor, 15: reactor body, 16: burner, 17: hydrocarbon-containing material gas supply piping, 18: oxygen-containing gas supply piping, 19: mixing chamber, 20: accumulator, 21: discharge portion, 22, 23: heat exchangers, 24: vaporizer, 25, 26: flow regulators, 27: exhaust port, 28: gas cooling unit, 29: pipe, 30: high-temperature, heat-resistant filter, 31: backwashing mechanism, 32: tank, 33 electromagnetic valve, 34: discharge valve, 35: gas exhaust piping

[DOCUMENT NAME] ABSTRACT

[ABSTRACT]

[PROBLEM TO BE SOLVED]

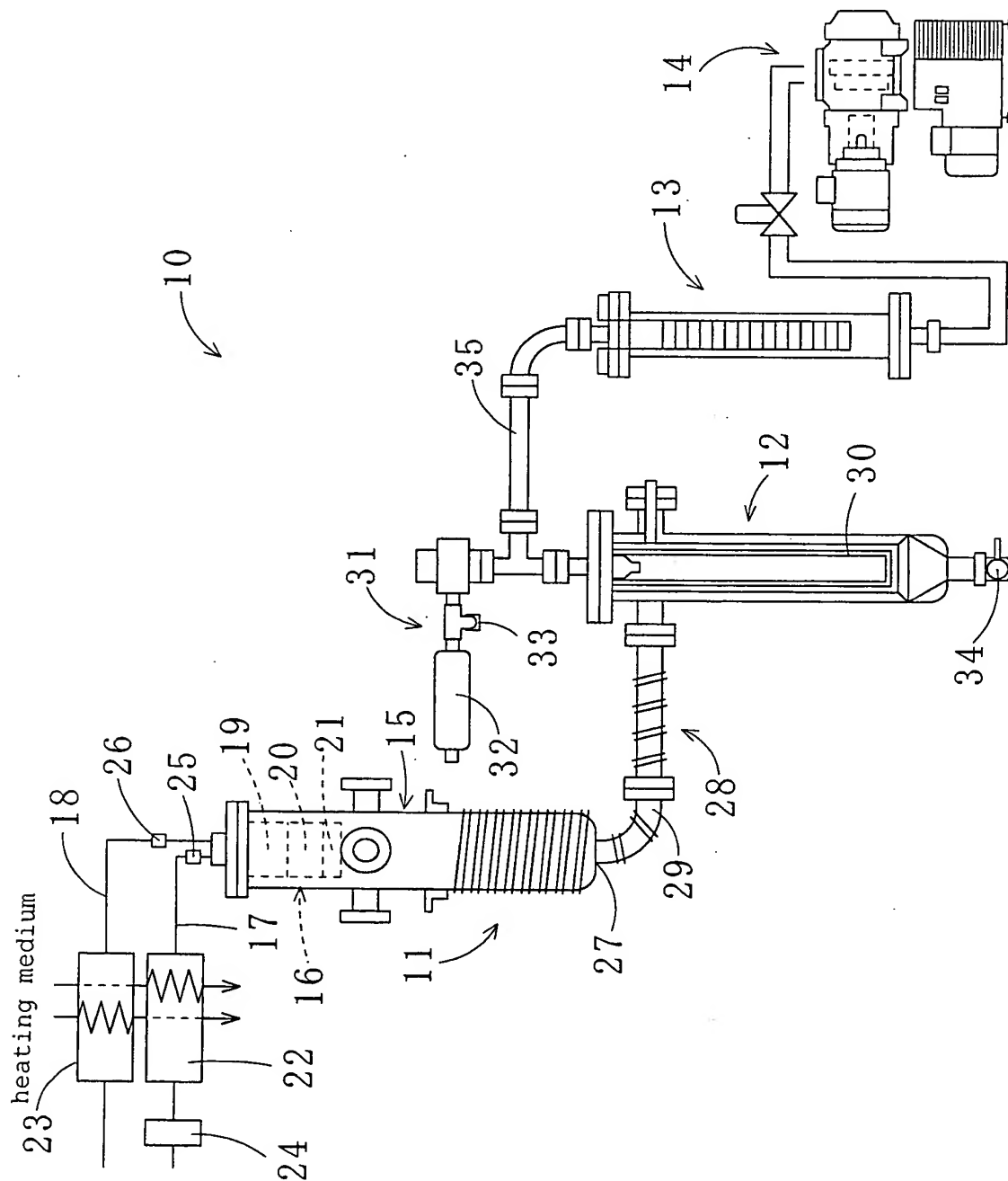
A method for producing fullerenes, operable to increase the fullerene production by increasing the supply of materials for fullerenes, thereby improving fullerene yield and fullerene content in soot-like material.

[SOLUTION]

A method for producing fullerenes is disclosed wherein a hydrocarbon-containing material gas and an oxygen-containing gas are discharged into a fullerene reactor 11 through a discharge portion 21 arranged in the fullerene reactor 11, and burned to produce fullerenes. In this method, an average discharge velocity at which the hydrocarbon-containing material gas and oxygen-containing gas are discharged through the discharge portion 21 into the fullerene reactor 11 is set at a rate higher than 75 cm/s but not higher than 1000 cm/s, preferably at a rate not lower than 200 m/s but not higher than 600 m/s, thereby increasing fullerene yield relative to carbon in the hydrocarbon-containing material gas and fullerene content in by-product soot-like material.

[SELECTED DRAWING] FIG. 1

[DOCUMENT NAME] DRAWING  
[Fig. 1]



## VERIFICATION OF TRANSLATION

I, Sawako kasahara of Room 401, Kansen Bldg., 13-23, Asano 2-Chome, Kokurakita-Ku, Kitakyushu-Shi, Fukuoka 802-8691 Japan, do hereby declare that I am familiar with the English language and Japanese language, and that the attached document in the English language is a full and faithful translation of the Japanese language specification filed in the Japan Patent Office on June 10, 2003 as Japanese Patent Application No. 2003-165384.

I hereby declare that all statements made herein of my own knowledge are true and that all statements made on information and belief are believed to be true; and further that these statements were made with the knowledge that willful false statements and the like so made are punishable by fine or imprisonment, or both, and that such willful false statements may jeopardize the validity of the application or any patent issued thereon.

July 4, 2008  
Date

Sawako Kasahara  
Sawako kasahara